

BE

**Cyclodextrin inclusion compounds containing phenolic antioxidants and their use in polymers**

Patent Number: FR2665169

Publication date: 1992-01-31

Inventor(s): BERNARD DALBE; ETIENNE WITTIG; GILLES MUR

Applicant(s): RHONE POULENC CHIMIE (FR)

Requested Patent:  FR2665169

Application Number: FR19900009923 19900730

Priority Number(s): FR19900009923 19900730

IPC Classification: A23L1/03; C08K5/13; C08K5/36; C08L5/16; C08L101/00

EC Classification: A23L3/3463, C08B37/00M2B2, C08K9/10, C08L23/02, A23L1/00P4, C08L101/00

Equivalents:

---

**Abstract**

---

Inclusion compounds based on cyclodextrins containing synthetic phenolic antioxidants, the preparation of these inclusion compounds and their use in polymers or in food products.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

---

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

2 665 169

(21) N° d'enregistrement national : 90 09923

(51) Int Cl<sup>5</sup> : C 08 L 5/16, 101/00; C 08 K 5/13, 5/36; A 23 L 1/03//(C 08 L 101/00, 5:16)

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 30.07.90.

(71) Demandeur(s) : RHONE-POULENC CHIMIE — FR.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 31.01.92 Bulletin 92/05.

(72) Inventeur(s) : Dalbe Bernard, Mur Gilles et Wittig Etienne.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(74) Mandataire : Vignally Noël Rhône-Poulenc Chimie Service Brevets Chimie.

(54) Composés d'inclusion de cyclodextrines enfermant des antioxydants phénoliques et leur utilisation dans les polymères.

(57) La présente invention concerne des composés d'inclusion à base de cyclodextrines enfermant des antioxydants phénoliques de synthèse, la préparation de ces composés d'inclusion et leur utilisation dans les polymères ou dans les produits alimentaires.

FR 2 665 169 - A1



COMPOSES D'INCLUSION DE CYCLODEXTRINES ENFERMANT DES  
ANTIOXYDANTS PHENOLIQUES ET LEUR UTILISATION DANS LES POLYMERES

La présente invention concerne des composés d'inclusion à  
05 base de cyclodextrines enfermant des antioxydants phénoliques de  
synthèse, la préparation de ces composés d'inclusion et leur  
utilisation dans les polymères ou dans les produits alimentaires.

Les antioxydants phénoliques ont une bonne efficacité pour la  
stabilisation mécanique et thermo-mécanique des polymères organiques,  
10 mais ils se révèlent insuffisants pour certaines applications où la  
permanence physique de l'additif dans le polymère doit être assurée à  
long terme.

Les composés d'inclusion d'antioxydants phénoliques dans les  
cyclodextrines permettent d'augmenter l'efficacité des antioxydants, en -  
15 assurant cette permanence dans le temps.

Les cyclodextrines sont des oligosaccharides cycliques  
composés de résidus glucoses liés par des liaisons  $\alpha \rightarrow 1,4$  et  
comportant une cavité. On distingue généralement 3 types de  
cyclodextrines : les cyclodextrines  $\alpha$ , constituées de 6 résidus  
20 glucoses, les cyclodextrines  $\beta$ , constituées de 7 résidus glucoses et  
les cyclodextrines  $\gamma$  constituées de 8 résidus glucoses. Des  
cyclodextrines  $\delta$ , comportant 9 résidus glucoses, ont également été  
décrivées. Les cyclodextrines peuvent être préparées à partir d'amidons  
d'origines diverses, modifiés ou non modifiés, de glycogène, ou de  
25 fractions d'amidons tels les maltodextrines, les amyloses ou les  
amylopectines. Ces produits de départ sont liquéfiés, par exemple par  
gélatinisation ou par traitement au moyen d'une enzyme de liquéfaction  
telle une  $\alpha$ -amylase, puis sont soumis à l'action d'une  
cyclodextrine-glucosyl-transférase (CGTase). On peut citer plus  
30 particulièrement le procédé de préparation de cyclodextrines décrit  
dans US 3 923 598, selon lequel la CGTase employée est produite par des  
souches *Bacillus* sp. spécifiques. Ces procédés permettent généralement  
l'obtention d'un mélange de cyclodextrines  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  en des proportions  
variables. Il est cependant possible d'isoler chaque type de  
35 cyclodextrine selon des méthodes classiques ou par exemple selon les

procédés décrits dans les brevets US 4 418 144 et US 4 384 898.

On connaît d'autres cyclodextrines, qui sont des cyclodextrines modifiées, généralement obtenues à partir desdites cyclodextrines  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . Parmi ces cyclodextrines on peut citer celles 05 qui sont modifiées par des groupes acyles, alkyles, hydroxyalkyles, glucosyles ou maltosyles. Ces cyclodextrines modifiées peuvent être obtenues par les procédés notamment décrits dans la demande de brevet français n° 2 597 785, dans "cyclodextrins and their industrial uses" Dominique Duchêne, ed. de Santé, 1987, pages 366-388 ou dans 10 "Cyclodextrin Technology", Jozsef Szejtli, ed. Kluwer Academic Publishers, page 2.

Les composés d'inclusion peuvent également être préparés avec des polymères de cyclodextrines. Ces derniers sont composés de 2 ou plusieurs unités de cyclodextrines, liées entre elles de façon 15 covalente.

Ils sont généralement préparés par réticulation de molécules de cyclodextrines, à l'aide d'un réactif di-ou polyfonctionnel comme l'épichlorhydrine. Ces polymères de cyclodextrines peuvent être obtenus par différents procédés et notamment ceux décrits par Szejtli dans 20 "Cyclodextrin Technology", pages 59 à 65.

Les antioxydants phénoliques peuvent être :

- des alkyl-2 phénols tels que par exemple :
  - . le tertiobutyl-2 méthoxy-4 phénol ;
- des dialkyl-2,6 phénols tels que par exemple :
  - . le ditertiobutyl-2,6 méthyl-4 phénol,
  - . le ditertiobutyl-2,6 méthoxy-4 phénol,
  - . le ditertiobutyl-2,6 méthoxyméthyl-4 phénol,
  - . le ditertiobutyl-2,6 hydroxyméthyl-4 phénol ;
- des diphenols tels que par exemple :
  - . la tertiobutyl hydroquinone ;
- des bisphénols tels que par exemple :
  - . le méthylène-2,2' bis-(méthyl-4 tertiobutyl-6 phénol),
  - . le méthylène-2,2' bis-(éthyl-4 tertiobutyl-6 phénol),
  - . le méthylène-2,2' bis-(méthyl-4  $\alpha$ -méthylcyclohexyl-6 phénol),
  - . le bis(tertiobutyl-5 hydroxy-4 méthyl-2 phényl)-1,1 butane,

- . le bis(tertiobutyl-5 hydroxy-4 méthyl-2 phényl)-2,2 butane,
- . le bis(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-2,2 propane,
- . le tris(tertiobutyl-5 hydroxy-4 méthyl-2 phényl)-1,1,3 butane,
- . le bis(tertiobutyl-5 hydroxy-4 méthyl-2 phényl)-2,2  
05 n-dodécylmercapto-4 butane,
- . le tétra(tertiobutyl-5 hydroxy-4 méthyl-2 phényl)-1,1,5,5 pentane,
- . le bis[bis(tertiobutyl-3' hydroxy-4' phényl)-3,3 butyrate]  
d'éthylène glycol,
- 10 . le bis(diméthyl-3,5 hydroxy-2 phényl)-1,1 n-dodécylthio-3 butane,
- . le thio-4,4' bis(tertiobutyl-2 méthyl-5 phénol),
- . le thio-2,2' bis(tertiobutyl-6 méthyl-4 phénol) ;
- des triphénols tels que par exemple les esters d'alkyle,
- 15 notamment de propyle, de l'acide gallique,
  - des composés hydroxybenzylés tels que :
    - . le tris(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 benzyl)1,3,5 triméthyl-2,4,6 benzène,
    - . le diester d'octadécyle de l'acide bis(ditertiobutyl-3,5  
20 hydroxy-4 benzyl)-2,2 malonique,
    - . le tris(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 benzyl)-1,3,5 isocyanurate) ;
  - des amides de l'acide  $\beta$ -(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl) propionique tels que :
    - . la tris(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl-propionyl)  
hexahydro-s-triazine
    - . la N,N'-di(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl-propionyl)  
hexaméthylènediamine ;
  - des esters de l'acide  $\beta$ -(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl)
- 25 propionique avec des alcools ou des polyols tels que le méthanol, l'octadécanol, l'hexanediol-1,6, l'éthylèneglycol, le  
thioéthylèneglycol, le néopentylglycol, le pentaérythritol, le  
tris-hydroxyéthyl-isocyanurate.
- Parmi les composés d'inclusion d'antioxydants phénoliques  
30 dans les cyclodextrines, ceux qui présentent le plus d'intérêt

proviennent des antioxydants de faible masse moléculaire, c'est-à-dire des antioxydants qui demeurent pendant une durée trop courte dans les composés à protéger contre l'oxydation.

En général ces antioxydants ont une masse moléculaire  
05 inférieure à 1000.

Ainsi on peut citer notamment les composés d'inclusion dans les cyclodextrines du ditertiobutyl-2,6 méthyl-4 phénol, du tertiobutyl-2 méthoxy-4 phénol, de l'(hydroxy-4 ditertiobutyl-3,5 phényl)-3 propionate de méthyle, la tertiobutyl hydroquinone, le  
10 gallate de propyle, le thio-4,4' bis(tertiobutyl-2 méthyl-5 phénol), le thio-2,2' bis(tertiobutyl-6 méthyl-4 phénol).

Les composés d'inclusion d'antioxydants phénoliques dans les cyclodextrines comprennent généralement de 5 % en poids à 50 % en poids  
15 d'antioxydant, le complément étant constitué par la cyclodextrine.

Les composés d'inclusion selon l'invention, sont plus faciles à manipuler que les antioxydants seuls, car ils forment notamment moins de poussière et ne sont donc pas ou très peu irritants pour la peau, les yeux et les muqueuses.

20 La préparation des composés d'inclusion d'antioxydants dans les cyclodextrines peut se faire par exemple en dissolvant sensiblement à saturation la cyclodextrine dans de l'eau à une température qui se situe généralement entre 10°C et 90°C et de préférence entre 20°C et 70°C.

25 A cette solution aqueuse de cyclodextrine, on ajoute alors la quantité souhaitée d'antioxydant phénolique, en solution dans un solvant organique miscible à l'eau; tel qu'un alcool comme le méthanol ou l'éthanol, une cétone comme l'acétone, un éther comme le dioxane.

30 On peut également préparer directement une solution de la cyclodextrine et de l'antioxydant phénolique dans un mélange eau/solvant organique miscible à l'eau.

Après agitation pendant une durée, par exemple de quelques minutes à quelques heures, la solution est progressivement refroidie à une température d'environ 0°C à 10°C. Le composé d'inclusion qui a  
35 précipité est ensuite essoré et séché.

Une autre variante de préparation des composés d'inclusion d'antioxydants dans la cyclodextrine consiste à malaxer à une température généralement comprise entre 20°C et 100°C et de préférence entre 40°C et 90°C l'antioxydant, la cyclodextrine et de l'eau pendant 05 une durée qui varie par exemple de quelques minutes à plusieurs heures.

Le composé obtenu est ensuite séché.

Les composés d'inclusion selon l'invention peuvent être utilisés comme stabilisants thermiques et thermo-mécaniques dans les polymères organiques.

10 Ainsi ils peuvent être utilisés comme antioxydants dans les polyoléfines, les polystyrènes, les polyalcadiènes, les polyuréthannes, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers-sulfones, les polyéthers-cétones, les polymères acryliques, les polymères halogénés, leurs copolymères et leurs 15 mélanges.

Les composés d'inclusion de l'invention sont plus particulièrement utilisés dans les polyoléfines, les polyalcadiènes et les polymères halogénés, tels que le polypropylène, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène basse densité, le polyéthylène basse 20 densité linéaire, le polybutadiène, le polychlorure de vinyle, le polychloroprène, leurs copolymères et leurs mélanges.

Un autre objet de la présente invention consiste donc dans des compositions de polymère organique stabilisé, notamment contre les effets néfastes de l'oxygène, de la température et des contraintes 25 thermo-mécaniques, par une quantité efficace d'au moins un composé d'inclusion tel que défini précédemment.

Habituellement les compositions contiennent des quantités de composé d'inclusion telles que cela représente de 0,01 % à 5 % en poids de l'antioxydant inclus dans la cyclodextrine par rapport au poids du polymère organique à stabiliser. De préférence ces quantités sont 30 telles que cela représente de 0,1 % à 2 % en poids par poids de l'antioxydant inclus.

35 L'addition des composés d'inclusion dans le polymère à stabiliser peut être effectuée pendant ou après la préparation dudit polymère.

Les compositions de l'invention peuvent contenir en outre les additifs et stabilisants habituellement utilisés, tels que :

- les antioxydants non inclus dans les cyclodextrines comme les monophénols alkylés, les hydroquinones alkylées, les sulfures de diphényle hydroxylé, les alkylidène-bis-phénols, les composés benzyliques, les acylaminophénols, les esters de l'acide (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-3 propionique, les esters de l'acide tertiotbutyl-5 hydroxy-4 méthyl-3 phényl)-3 propionique, les esters de l'acide (dicyclohexyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-3 propionique,
- 10 les amides de l'acide (ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-3 propionique ;
  - les absorbeurs de rayons ultra-violets et stabilisants à la lumière comme les (hydroxy-2' phényl)-2 benzotriazoles, les hydroxy-2 benzophénones, les esters d'acide benzoïque éventuellement substitués,
- 15 les esters acryliques, les composés du nickel, les oxalamides ;
  - les désactivants de métaux ;
  - les phosphites et phosphonites ;
  - les composés destructeurs de peroxydes ;
  - les agents de nucléation ;
- 20 les charges et agents de renforcement ;
  - les plastifiants ;
  - les lubrifiants ;
  - les émulsionnants ;
  - les pigments ;
- 25 les azurants optiques ;
  - les ignifugeants ;
  - les antistatiques ;
  - les porogènes ;
  - les amines encombrées (HALS).
- 30 Parmi ces additifs ou stabilisants, il faut mentionner plus précisément les phosphites organiques dont le rôle est à la fois de protéger les polymères contre les réactions de dégradation et de réticulation et de limiter l'effet de coloration dû aux antioxydants phénoliques.
- 35 Il existe un très grand nombre de phosphites organiques qui

sont utilisés dans les polyoléfines : phosphites de triphényle substitué ou non, phosphites de trialkyle, phosphites mixtes de phényle et d'alkyle ou de cyclohexyle et d'alkyle ou de phényle et de cyclohexyle.

05 Les phosphites solides sont préférés, notamment pour des questions de mise en oeuvre plus simple. Parmi ces phosphites les phosphites de triphényle substitué par des radicaux alkyles, tels que méthyle ou tertiobutyle notamment, par des radicaux phényle ou cyclohexyle, sont plus particulièrement utilisés.

10 A titre d'exemples non limitatifs de tels phosphites, on peut citer notamment :

- le phosphite de tris(ditertiobutyl-2,4 phényle) :
  - le phosphite de tris(ditertiobutyl-2,5 phényle) :
  - le phosphite de tris(tertiobutyl-2 phényle) :
- 15 - le phosphite de tris(tertiobutyl-2 méthyl-4 phényle) :
- le phosphite de tris(phényl-2 phényle) :
  - le phosphite de tris(cyclohexyl-2 phényle) :
  - le phosphite de tris(tertiobutyl-2 phényl-4 phényle).

20 Le phosphite de tris(ditertiobutyl-2,4 phényle) qui est particulièrement efficace et qui a l'avantage de pouvoir être utilisé dans les applications alimentaires des polyoléfines, est préféré.

Les compositions de polymères stabilisées peuvent être mises en oeuvre sous les formes les plus variées, par exemple sous forme d'objets moulés, de feuilles, de fibres, de matériaux cellulaires (masses), de profilés ou de produits de revêtement, ou comme feuillagènes (liants) pour peintures, vernis, colles ou ciments.

Un autre objet de la présente invention est l'utilisation des composés d'inclusion comportant un antioxydant non-toxique dans des compositions alimentaires, par exemple dans les huiles végétales ou les graisses animales.

Parmi ces applications alimentaires, on peut utiliser plus particulièrement les composés d'inclusion comportant le méthyl-4 ditertiobutyl-2,6 phénol, le méthoxy-4-tertiobutyl-2 phénol, la 35 tertiobutyl hydroquinone ou le gallate de propyle.

Le composé d'inclusion peut être utilisé pour des applications alimentaires, comme les huiles de friture, pour lesquelles certains antioxydants, tels que le méthyl-4 ditertiobutyl-2,6 phénol, ne conviennent pas.

05 Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

EXEMPLE 1 : Inclusion du méthoxy-4 tertiobutyl-2 phénol

Dans un ballon de 1 litre, muni d'une agitation, d'un réfrigérant ascendant et de moyens de chauffage, on charge 40 g de  
10  $\beta$ -cyclodextrine et 360 g d'eau.

On chauffe à 60°C et on agite vigoureusement jusqu'à dissolution de la cyclodextrine.

On ajoute alors une solution de 8 g de méthoxy-4 tertiobutyl-2 phénol dans 40 g d'éthanol.

15 On maintient l'agitation pendant encore 2 h à 60°C, puis la solution est refroidie en 5 h jusqu'à 5°C.

On essore le produit qui a précipité et on le sèche à l'étuve à 80°C pendant 3 h.

20 L'analyse du produit par spectrométrie UV à 287 nm, montre que le composé d'inclusion obtenu contient environ 16,7 % en poids de méthoxy-4 tertiobutyl-2 phénol.

Par dosage selon la méthode de Karl Fisher, on détermine que le composé d'inclusion comporte également environ 4,8 % d'eau.

25 EXEMPLE 2 : Inclusion du ditertiobutyl-2,6 méthyl-4 phénol

Dans un ballon de 1 litre, muni d'une agitation, d'un réfrigérant ascendant et de moyens de chauffage, on charge 40 g de  
 $\beta$ -cyclodextrine et 360 g d'eau.

On chauffe à 60°C et on agite vigoureusement jusqu'à dissolution de la cyclodextrine.

On ajoute alors une solution de 8 g de ditertiobutyl-2,6 méthyl-4 phénol dans 40 g d'éthanol.

On maintient l'agitation pendant encore 2 h à 60°C, puis la solution est refroidie en 5 h jusqu'à 5°C.

35 On essore le produit qui a précipité et on le sèche à l'étuve

à 80°C pendant 3 h.

L'analyse du produit par spectrométrie UV à 278 nm, montre que le composé d'inclusion obtenu contient environ 18 % en poids de ditertiobutyl-2,6 méthyl-4 phénol.

05 Par dosage selon la méthode de Karl Fisher, on détermine que le composé d'inclusion comporte également environ 8,5 % d'eau.

EXEMPLE 3 : Inclusion du thio-4,4' bis(méthyl-5 tertiobutyl-2 phénol) (RHODIANOX TBM6)

10 Dans un ballon de 1 litre, muni d'une agitation, d'un réfrigérant ascendant et de moyens de chauffage, on charge 40 g de β-cyclodextrine, 8 g de TBM6 et 400 g d'un mélange acétone/eau 10/90.

On agite vigoureusement à 60°C pendant 2 h.

Puis la solution est refroidie en 5 h jusqu'à 5°C.

15 On essore le produit qui a précipité et on le sèche à l'étuve à 80°C pendant 3 h.

L'analyse du produit par spectrométrie UV à 281 nm, montre que le composé d'inclusion obtenu contient environ 27 % en poids de TBM6.

20 Par dosage selon la méthode de Karl Fisher, on détermine que le composé d'inclusion comporte également environ 2,3 % d'eau.

EXEMPLE 4 : Stabilisation contre l'oxydation du polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) commercialisé par NESTE  
(Réf. NCPE 0600)

25 Dans un mélangeur rapide, on prépare environ 100 g de chacune des compositions A (témoin), B, C, D, E et F comportant le PEBDL, soit un antioxydant, soit le composé d'inclusion de cet antioxydant, éventuellement en association avec le phosphite de tris(ditertiobutyl-2,4 phényle) (phosphite OS 240).

30 Les différentes compositions sont ensuite fondues et malaxées dans un plastographe Brabender, pendant 20 min à 220°C.

35 La stabilité thermique du polymère des différentes compositions est évaluée par DSC (differential scanning calorimetry) de

- 10 -

type METTLER).

La montée en température s'effectue à la vitesse de 20 K/min, puis on maintient un palier de 2 min à 200°C sous atmosphère d'azote.

Après établissement d'un débit constant d'oxygène

- 05 (295 ml/min) on mesure le temps d'induction de la réaction d'oxydation du polymère (TIO) à la température constante de 200°C.

Le tableau ci-après rassemble les différentes compositions pondérales des mélanges (exprimées en g) ainsi que les temps d'induction de la réaction d'oxydation du polymère.

10

15

20

25

30

35

Composition	A	B	C	D	E	F
PEBDL	100	100	100	100	100	100
antioxydant TBM6	0	0,2	0,1	0,2	0	0
Composé d'inclusion du TBM6 (exemple 3)	0	0	0	0	0,8	0,8
Phosphite OS 240	0	0	0,2	0,2	0	0,2
TIO (en minutes)	0	94	69	118	112	209

REVENDICATIONS

1 - Composés d'inclusion à base de cyclodextrines enfermant des antioxydants phénoliques de synthèse.

05

2 - Composés d'inclusion selon la revendication 1, caractérisés en ce que la cyclodextrine est une cyclodextrine  $\alpha$ , une cyclodextrine  $\beta$ , une cyclodextrine  $\gamma$ , une cyclodextrine modifiée par des groupes acyles, alkyles, hydroxyalkyles, glucosyles ou maltosyles, 10 ou un polymère de cyclodextrine.

3 - Composés d'inclusion selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisés en ce que l'antioxydant phénolique est choisi parmi :

- les alkyl-2 phénols tels que :
  - . le tertiobutyl-2 méthoxy-4 phénol ;
- les dialkyl-2,6 phénols tels que :
  - . le ditertiobutyl-2,6 méthyl-4 phénol,
  - . le ditertiobutyl-2,6 méthoxy-4 phénol,
  - . le ditertiobutyl-2,6 hydroxyméthyl-4 phénol,
- 20 - le ditertiobutyl-2,6 méthoxyméthyl-4 phénol ;
- les diphenols tels que :
  - . la tertiobutyl hydroquinone ;
- les bisphénols tels que :
  - . le méthylène-2,2' bis-(méthyl-4 tertiobutyl-6 phénol),
  - . le méthylène-2,2' bis-(éthyl-4 tertiobutyl-6 phénol),
  - . le méthylène-2,2' bis-(méthyl-4  $\alpha$ -méthylcyclohexyl-6 phénol),
  - . le bis(tertiobutyl-5 hydroxy-4 méthyl-2 phényl)-1,1 butane,
  - . le bis(tertiobutyl-5 hydroxy-4 méthyl-2 phényl)-2,2 butane,
  - . le bis(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl)-2,2 propane,
  - 30 . le tris(tertiobutyl-5 hydroxy-4 méthyl-2 phényl)-1,1,3 butane,
  - . le bis(tertiobutyl-5 hydroxy-4 méthyl-2 phényl)-2,2 n-dodécylmercapto-4 butane,
  - . le tétra(tertiobutyl-5 hydroxy-4 méthyl-2 phényl)-1,1,5,5 pentane,
  - 35 . le bis[bis(tertiobutyl-3' hydroxy-4' phényl)-3,3 butyrate]

- 12 -

- d'éthylène glycol,
  - . le bis(diméthyl-3,5 hydroxy-2 phényl)-1,1 n-dodécylthio-3 butane,
  - . le thio-2,2' bis(tertiobutyl-6 méthyl-4 phénol),
- 05 . le thio-4,4' bis(tertiobutyl-2 méthyl-5 phénol) ;
- les triphénols tels que les esters d'alkyle, notamment de propyle, de l'acide gallique,
  - les composés hydroxybenzylés tels que :
  - . le tris(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 benzyl)1,3,5 triméthyl-2,4,6 benzène,
- 10 . le diester d'octadécyle de l'acide bis(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 benzyl)-2,2 malonique,
- . le tris(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 benzyl)-1,3,5 isocyanurate) ;
- 15 - les amides de l'acide  $\beta$ -(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl) propionique tels que :
- . la tris(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl-propionyl) hexahydro-s-triazine
  - . la N,N'-di(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl-propionyl) hexaméthylènediamine ;
- 20 - les esters de l'acide  $\beta$ -(ditertiobutyl-3,5 hydroxy-4 phényl) propionique avec des alcools ou des polyols tels que le méthanol, l'octadécanol, l'hexanediol-1,6, l'éthylèneglycol, le thioéthylèneglycol, le néopentylglycol, le pentaérythritol, le
- 25 tris-hydroxyéthyl-isocyanurate.

4 - Composés d'inclusion selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que l'antioxydant phénolique est choisi parmi : le ditertiobutyl-2,6 méthyl-4 phénol, le tertiobutyl-2 méthoxy-4 phénol, le (hydroxy-4 ditertiobutyl-3,5 phényl)-3 propionate de méthyle, la tertiobutyl hydroquinone, le gallate de propyle, le thio-4,4' bis(tertiobutyl-2 méthyl-5 phénol), le thio-2,2' bis(tertiobutyl-6 méthyl-4 phénol).

35 5 - Composés d'inclusion selon l'une des revendications 1 à

4, caractérisés en ce qu'ils comprennent de 5 % en poids à 50 % en poids d'antioxydant, le complément étant constitué par la cyclodextrine.

05           6 - Procédé de préparation des composés d'inclusion selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que :

- l'on dissout sensiblement à saturation la cyclodextrine dans de l'eau à une température située entre 10°C et 90°C et de préférence entre 20°C et 70°C,

10           - l'on ajoute alors la quantité souhaitée d'antioxydant phénolique, en solution dans un solvant organique miscible à l'eau, tel qu'un alcool, une cétone, un éther ;

15           - après agitation pendant quelques minutes à quelques heures, la solution est progressivement refroidie et le composé d'inclusion qui a précipité est essoré et séché.

7 - Procédé de préparation des composés d'inclusion selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que :

20           - l'on prépare une solution de la cyclodextrine et de l'antioxydant phénolique dans un mélange eau/solvant organique miscible à l'eau, tel qu'un alcool, une cétone, un éther, à une température située entre 10°C et 90°C et de préférence entre 20°C et 70°C,

25           - après agitation pendant quelques minutes à quelques heures, la solution est progressivement refroidie et le composé d'inclusion qui a précipité est essoré et séché.

8 - Procédé de préparation des composés d'inclusion selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que :

30           - l'on malaxe à une température comprise entre 20°C et 100°C et de préférence entre 40°C et 90°C l'antioxydant, la cyclodextrine et de l'eau pendant quelques minutes à plusieurs heures,

- et le composé obtenu est ensuite séché.

9 - Compositions de polymère organique stabilisé,  
35 caractérisées en ce qu'elles contiennent une quantité efficace d'au

moins un composé d'inclusion selon l'une des revendications 1 à 5.

10 - Compositions selon la revendication 9, caractérisées en ce qu'elles contiennent des quantités de composé d'inclusion telles que cela représente de 0,01 % à 5 % en poids de l'antioxydant inclus dans la cyclodextrine par rapport au poids du polymère organique à stabiliser et de préférence de 0,1 % à 2 % en poids par poids.

11 - Compositions selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisées en ce que le polymère organique est choisi parmi les polyoléfines, les polystyrènes, les polyalcadiènes, les polyuréthannes, les polyamides, les polyesters, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers-sulfones, les polyéthers-cétones, les polymères acryliques, les polymères halogénés, leurs copolymères et leurs mélanges.

12 - Compositions selon l'une des revendications 9 à 11, caractérisées en ce que le polymère organique est choisi parmi les polyoléfines, les polyalcadiènes et les polymères halogénés, tels que le polypropylène, le polyéthylène haute densité, le polyéthylène basse densité, le polyéthylène basse densité linéaire, le polybutadiène, le polychlorure de vinyle, le polychloroprène, leurs copolymères et leurs mélanges.

13 - Compositions selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisées en ce qu'elles contiennent un phosphite organique choisi parmi :

- le phosphite de tris(ditertiobutyl-2,4 phényle) :
- le phosphite de tris(ditertiobutyl-2,5 phényle) :
- le phosphite de tris(tertiobutyl-2 phényle) :
- le phosphite de tris(tertiobutyl-2 méthyl-4 phényle) :
- le phosphite de tris(phényl-2 phényle) :
- le phosphite de tris(cyclohexyl-2 phényle) :
- le phosphite de tris(tertiobutyl-2 phényl-4 phényle).

- 15 -

14 - Utilisation des composés d'inclusion selon l'une des revendications 1 à 5, comportant un antioxydant non toxique, dans des compositions alimentaires.

05            15 - Utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que le composé d'inclusion comporte le méthyl-4 ditertiobutyl-2,6 phénol, le méthoxy-4 tertiobutyl-2 phénol, la tertiobutyl hydroquinone ou le gallate de propyle.

10

15

20

25

30

35

## REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

## RAPPORT DE RECHERCHE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2665169  
N° d'enregistrement  
national

FR 9009923  
FA 444827

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	WPIL, FILE SUPPLIER, accession no. 88-068440 [10], Derwent Publications Ltd, Londres, GB; & JP-A-63 023 939 (CHIKAHISA SHOTEN) 01-02-1988 * Résumé * ---	1, 2, 9
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 10, no. 296 (C-377)[2352], 8 octobre 1986; & JP-A-61 111 343 (BRIDGESTONE CORP.) 29-05-1986 * Résumé * ---	1, 2, 6, 9 , 10, 11, 12
A	INTERNATIONAL POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 1, no. 3, 1974, pages T/93-T/97; A. HELCZ et al.: "Use of stabilisers in the plastics industry" * Page T/96, table 4; page T/97, table 5, paragraphes 2.2.4, 2.2.5, alinéa 3 * ---	1, 3, 9, 10, 11, 12, 13
A	WPIL, FILE SUPPLIER, accession no. 84-229113 [37], Derwent Publications Ltd, Londres, GB; & JP-A-59 137 499 (NAKAJIMA ET NIPPON SHOKUHIN KAK K.K.) 07-08-1984 * Résumé * -----	1, 2, 5, 8 , 14
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C 08 B C 08 L C 08 K
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
21-03-1991		MAZET J.-F.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrrière-plan technologique général O : divulgation non écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		